



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. **MI2002A 001782**



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li **15 LUG. 2003**

per IL DIRIGENTE

Paola Giuliano

Dr.ssa Paola Giuliano

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

TORTELLI, et al.

Group Art Unit: Unknown

Application No.: New

Examiner: Unknown

Filed: Concurrently Herewith

Attorney Dkt. No.: 108910-00114

For: PROCESS FOR PREPARING FLUOROHALOGENETHERS

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: August 5, 2003

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

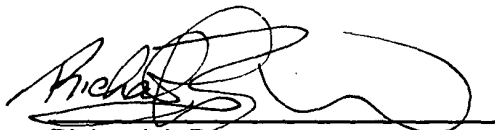
Italian Patent Application No. MI2002A 001782 filed on August 6, 2002

In support of this claim, certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,



Richard J. Berman
Registration No. 39,107

Customer No. 004372
ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W.,
Suite 400
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810
RJB/jch

AF 2660/031

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODULO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione AUSIMONT S.p.A.
 Residenza MILANO codice 0000003521920961
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 0000010441370151
 denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS
 via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) M

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) _____ gruppo/sottogruppo _____

"PROCESSO PER PREPARARE FLUOROALOGENOETERI"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) TORTELLI VITO 3) _____
 2) CALINI PIERANGELO 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIoglimento RISERVE

Data N° Protocollo

1) _____
 2) _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ PROV n. pag. 19

Doc. 2) ☒ PROV n. tav. _____

Doc. 3) ☒ XXXX

Doc. 4) ☒ RIS

Doc. 5) ☒ RIS

Doc. 6) ☒ RIS

Doc. 7) ☒

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) _____

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) _____

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale _____

designazione inventore _____

documenti di priorità con traduzione in italiano _____

autorizzazione o atto di cessione _____

€

CENTOTANTOTTO/51

8) attestati di versamento, totale _____

obbligatorio

COMPILATO IL 06/08/2002

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

p. AUSIMONT S.p.A.

CONTINUA SI/NO NO

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANO

MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 001782

Reg. A.

L'anno duemiladue

DUEMILADUE

del mese di AGOSTO

AGOSTO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, con allegato _____ fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL RAPPRESENTANTE È INFORMATO DEL CONTENUTO

DELLA CIRCOLARE N.423 DEL 03/08/2001 E SOTTOSCRIVE IL DEPOSITO CON

RISERVA DI LETTERA DI INCARICO

DEPOSITANTE

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANO

L'UFFICIALE ROGANTE
M. CORTONESI

DATA DI DEPOSITO 10/09/2002 AF 2660/031
DATA DI RILASCIO 11/11/2002

D. TITOLO

L. RIASSUNTO

$$(R)_n C(F)_m OCAF-CA'F_2 \quad (I)$$

in cui:

$$(R)_p C(F)_q(O) \quad (II)$$

in cui:

p è un intero ed è 1 oppure 2; q è un intero ed è zero oppure 1, R come sopra definito;

in fase liquida con fluoro elementare e con composti olefinici aventi formula (III):

$$CAF=CA'F \quad (III)$$

in cui A e A' sono come sopra definiti,
a temperature da -120°C a -20°C .

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Via Turati, 12.

* * * * * MI 2002A 001782

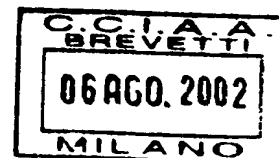
La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di vinileteri fluorurati.

Più in particolare la presente invenzione riguarda la preparazione di fluoroalogenoeteri che per dealogenazione danno i vinileteri fluorurati. Il processo dell'invenzione porta all'ottenimento dei fluoroalogenoeteri con migliorate selettività.

Come noto, i vinileteri fluorurati costituiscono una classe di monomeri pregiati per l'ottenimento di diversi polimeri, dagli elastomeri fluorurati ai polimeri fluorurati semicristallini termoprocessabili.

Nell'arte sono noti processi per l'ottenimento di fluoroalogenoeteri che utilizzano la reazione di ipofluoriti con olefine. Per la preparazione di ipofluoriti i processi più noti utilizzano catalizzatori a base di metallo fluoruri.

Nel brevetto US 4.827.024 si descrive la preparazione in continuo di ipofluoriti, attraverso la reazione di fluorurazione in quantità equimolecolari con fluoro e composti carbonilici alogenati aventi almeno due atomi di carbonio, in presenza di catalizzatori costituiti da CsF tale e quale o miscelato con metalli, come ad esempio rame. In genere questi me-



talli sono utilizzati, oltre che come supporti del catalizzatore (CsF), anche per facilitare lo scambio termico, vale a dire la dissipazione del calore generato nella reazione di sintesi dell'ipofluorito.

Il supporto metallico secondo l'arte nota sopra descritta deve assolvere a due compiti fondamentali: 1) mantenere il catalizzatore in una forma accessibile ai reagenti, 2) facilitare lo scambio termico mantenendo controllabile nell'intervallo richiesto la temperatura del letto catalitico. Ulteriore ed essenziale caratteristica del supporto è la completa inerzia nei confronti dei reagenti e prodotti di reazione.

Nei brevetti US 4.816.599, US 4.801.409 e US 4.962.282 gli ipofluoriti sono preferibilmente preparati in eccesso di fluoro per convertire completamente l'acilfluoruro in ipofluorito in modo che la concentrazione dell'acilfluoruro sul letto catalitico sia bassissima, in quanto è noto che alcuni acilfluoruri danno luogo a reazioni di decomposizione in presenza di CsF. Si veda ad esempio Carl G. Resnik in Journal of Fluorine Chemistry, 16 (1980) 385-390.

Prove effettuate dalla Richiedente sui processi dell'arte nota per la preparazione di ipofluoriti utilizzando i catalizzatori sopra descritti hanno mostrato che utilizzando sia in discontinuo che in continuo questi sistemi catalitici l'attività catalitica si riduce velocemente nel tempo. La Richiedente ha trovato in particolare che la riduzione dell'attività è

molto marcata, fino alla completa disattivazione del catalizzatore, quando nella reazione di formazione degli ipofluoriti si utilizza il catalizzatore con un eccesso di fluoro sullo stechiometrico, condizioni di reazione indicate come preferite nei processi dell'arte nota descritti.

Secondo l'arte nota si deve quindi operare in eccesso di fluoro nella sintesi degli ipofluoriti per ridurre il più possibile gli inconvenienti sopra descritti. Operando in queste condizioni il catalizzatore dell'arte nota si disattiva molto velocemente, nel giro di due - tre giorni. Con durate così basse é praticamente impossibile avere a disposizione un impianto industriale in continuo.

Inoltre nei processi di sintesi di ipofluoriti in discontinuo, quando il letto catalitico viene utilizzato in assenza di supporto, il suo successivo riutilizzo nella reazione di ottenimento degli ipofluoriti porta a rese molto basse e si osserva che la disattivazione é molto veloce.

Sono noti nell'arte procedimenti per ottenere vinileteri fluorurati. USP 4.900.872 descrive la preparazione di precursori di perfluorovinileteri, per reazione in continuo tra perfluoroalchil ipofluoriti diluiti in un solvente inerte e un'olefina avente formula $CA^IF=CA'^IF$, in cui A e A', uguali o diversi tra di loro, sono Cl e Br. Nel brevetto viene indicato che detti ipofluoriti possono venire alimentati direttamente dal reattore in cui avviene la loro sintesi in fase gas, per

reazione di fluoro con acilfluoruro su catalizzatore. I prodotti ottenuti vengono convertiti a perfluorovinileteri per dealogenazione con zinco. In questo processo gli svantaggi sono quelli riportati sopra per quanto riguarda la preparazione degli ipofluoriti. In particolare lo svantaggio di questi processi riguarda il fatto di dover sintetizzare ed utilizzare immediatamente gli ipofluoriti, che come noto sono composti instabili, in particolare nel caso in cui il numero di atomi di carbonio della catena perfluoroalchilica dell'ipofluorito è maggiore o uguale a 2. Inoltre, nella sintesi degli ipofluoriti è noto che si deve impiegare un catalizzatore, con gli svantaggi sopra indicati.

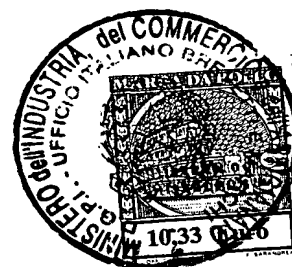
Era pertanto sentita l'esigenza di disporre di un processo di preparazione di fluoroalogenoeteri che superasse gli svantaggi dell'arte nota.

La Richiedente ha sorprendentemente e inaspettatamente trovato che utilizzando il processo qui di seguito descritto è possibile risolvere questo problema tecnico, e quindi avere a disposizione un processo industriale in continuo o in discontinuo con selettività molto elevata.

Costituisce un oggetto della presente invenzione un processo per preparare (per)fluoroalogenoeteri aventi formula generale (I):

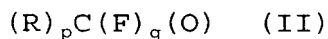


in cui:



A e A', uguali o diversi l'uno dall'altro, sono Cl o Br;
 R può avere i seguenti significati: F, oppure un sostituyente fluorurato, preferibilmente perfluorurato, scelto tra i seguenti gruppi: alchilico lineare o ramificato C₁-C₂₀; cicloalchilico C₃-C₇; aromatico, arilalchile C₆-C₁₀; eterociclico oppure alchileterociclico C₅-C₁₀;
 quando R é alchile o cicloalchile, fluorurato o perfluorurato, può opzionalmente contenere nella catena uno o più atomi di ossigeno;
 quando R é fluorurato può opzionalmente contenere uno o più atomi di H e/o uno più atomi di alogeno diversi da F;
 n é un intero ed é 1 o 2;
 m é uguale a 3-n;

per reazione di composti carbonilici aventi formula (II)



in cui:

p é un intero ed é 1 oppure 2;

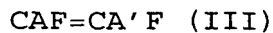
q é un intero ed é zero oppure 1,

con la condizione che quando p = 2, q = 0; quando p = 1,

q = 1;

R come sopra definito;

in fase liquida con fluoro elementare e con composti olefinici aventi formula (III):



in cui A e A' sono come sopra definiti,

operando a temperature da -120°C a -20°C , preferibilmente da -100°C a -40°C , opzionalmente in presenza di un solvente inerte nelle condizioni di reazione.

Il fluoro utilizzato nella reazione può opzionalmente venire diluito con un gas inerte come ad esempio azoto o elio.

I composti di formula (II) che possono essere utilizzati sono acilfluoruri come ad esempio COF_2 , CF_3COF , $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{COF}$, $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COF}$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$, $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COF}$; chetoni come esafluoroacetone, perfluorodiisopropilchetone, ecc. Preferiti sono gli acilfluoruri.

I composti di formula (III) sono ad esempio 1,2-dicloro-1,2-difluoroetilene (CFC 1112), 1,2-dibromo-1,2-difluoroetilene, preferibilmente CFC 1112.

Il procedimento secondo la presente invenzione viene realizzato in un unico reattore e la reazione può essere condotta con modalità semicontinua o continua.

Il procedimento in semicontinuo può essere ad esempio realizzato alimentando fluoro gassoso nel reattore contenente i composti carbonilici di formula (II) e composti olefinici di formula (III). Il rapporto molare (II)/(III) può variare in un ampio intervallo, ad esempio tra 10 e 0,05. L'alimentazione di fluoro viene proseguita fino a conversione totale dell'olefina. Questa condizione si può determinare facilmente quando non si nota più esotermia della reazione. Infatti effettuando la reazione dei composti (III) e (II) ad esempio a -100°C , appena

i composti di reazione reagiscono con il fluoro elementare, si ha esotermia e la temperatura aumenta di circa 5-15°C. Pertanto la reazione termina quando ad esempio il composto (III) è stato completamente consumato. A questo punto la temperatura del reattore ritorna a quella iniziale.

Nel procedimento in continuo il fluoro gassoso e i composti (II), (III) sono alimentati nel reattore, fino a raggiungere lo stato stazionario (steady state). In pratica si alimentano i reagenti nel reattore con portate fissate e si preleva continuamente la miscela di reazione. Si raggiunge lo stato stazionario quando la concentrazione dei tre reagenti e dei prodotti di reazione nel reattore è uguale alla concentrazione dei reagenti e prodotti di reazione all'uscita del reattore.

I rapporti molari tra i reagenti non sono particolarmente vincolanti per il processo della presente invenzione, ad esempio il rapporto (II)/(III) può variare da 0,05 a 10 e F_2 /(III) tra 0,05 e 10.

Come solventi nel procedimento della presente invenzione possono essere utilizzati composti che siano liquidi ed inerti nel range di temperature sopra indicato. Si possono impiegare ad esempio composti scelti tra (per)fluorocarburi, (per)fluoroeteri, (per)fluoropolietteri, perfluoroamine, o relative miscele. Il tecnico del ramo è in grado di scegliere nelle classi sopra indicate i composti da utilizzare come solventi in

base alle loro proprietà fisiche.

La Richiedente ha sorprendentemente trovato che la reazione tra un composto di formula (II), l'olefina di formula (III) e fluoro elementare, nel range di temperature sopra indicato, fornisce direttamente fluoroalogenoeteri di formula (I) con selettività migliorata. Questo risultato é totalmente sorprendente ed inaspettato. Inoltre nel processo dell'invenzione non viene impiegato alcun catalizzatore, come invece indicato nell'arte nota per l'ottenimento dei fluoroalogenoeteri dagli ipofluoriti precursori. Pertanto la mancanza del catalizzatore nel processo dell'invenzione semplifica notevolmente il processo, particolarmente su scala industriale. Infatti i costi della rigenerazione del catalizzatore, della sua sostituzione e in generale della gestione della sezione dell'impianto in cui si trova il reattore catalitico sono molto onerosi.

La Richiedente ha verificato che utilizzando il procedimento dell'arte nota per ottenere fluoroalogenoeteri mediante reazione tra l'olefina e l'ipofluorito ottenuto dall'acilfluoruro corrispondente, una quantità rilevante di ipofluorito si decompone. La reazione di decomposizione dell'ipofluorito aumenta con il peso molecolare; in pratica ha luogo se l'ipofluorito é diverso dall'ipofluorito di metile. Si vedano gli esempi di confronto. Con il processo dell'invenzione si ha una migliorata selettività anche quando si preparano i fluoro-



noeteri derivanti dai composti di formula (II), indipendentemente dal numero di atomi di carbonio di R. Negli esempi dell'invenzione quando il composto (II) é acetilfluoruro o propionilfluoruro la selettività nel fluoroalogenoetere é sostanzialmente dello stesso ordine. In più rispetto ai processi dell'arte nota che impiegano un catalizzatore per formare gli ipofluoriti, il processo dell'invenzione ha una produttività superiore in quanto l'impianto non ha bisogno di fermate per la rigenerazione o la sostituzione del catalizzatore. Nel processo dell'invenzione viene quindi eliminata la parte dell'impianto che riguarda la preparazione del catalizzatore, la gestione della sezione catalitica e la rigenerazione del catalizzatore.

La Richiedente ha trovato che nel procedimento secondo la presente invenzione i prodotti di decomposizione derivanti dal composto (II) sono trascurabili. Si vedano gli esempi.

Inoltre con il processo della presente invenzione é possibile anche operare a basse conversioni del composto (II) con elevata selettività nel fluoroalogenoetere.

I composti di formula (II), a differenza degli ipofluoriti che sono composti instabili, non decompongono nell'ambiente di reazione e possono essere recuperati ad esempio per distillazione. Quando si opera con gli ipofluoriti questo non é possibile data la pericolosità dell'utilizzo di questi composti sia in fase di reazione che in fase di recupero. E' ben noto

che quando si utilizzano gli ipofluoriti in reazione questi vengono fatti reagire completamente senza accumulo nell'ambiente di reazione.

I seguenti esempi illustrano a scopo non limitativo l'invenzione.

ESEMPIO 1

Sintesi di $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{OCFCl-CF}_2\text{Cl}$

In un reattore in vetro da 50 cc munito di agitatore meccanico vengono caricati 57 g di CFCl=CFCl (CFC 1112) e 15 g di $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{COF}$ (perfluoropropionil fluoruro, PFPF) e la soluzione mantenuta alla temperatura di -100°C .

Attraverso un pescante si alimenta fluoro diluito con azoto (rapporto molare fluoro/azoto 1 : 5) per 6,5 ore. Durante il periodo di alimentazione del fluoro si osserva una discreta esotermia della reazione.

I gas in uscita dal reattore vengono fatti passare attraverso una trappola contenente un solvente fluorurato e mantenuta a -80°C .

Al termine della reazione si analizzano per via gascromatografica le soluzioni scaricate dal reattore e dalla trappola.

Il bilancio materiale della reazione é del 93,6%, calcolato sulla soluzione scaricata dal reattore e sui prodotti nel liquido fluorurato della trappola, con conversione dell'olefina CFC 1112 e del PFPF rispettivamente del 100% e del 61,25%.

I principali prodotti di reazione del PFPF sono i seguenti:

- A) $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{OCFCl-CF}_2\text{Cl}$ (addotto propilico)
- B) $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{O}(\text{CFCl})_3\text{-CF}_2\text{Cl}$

La selettività è del 73% per A e del 17% per B) calcolata rispetto a PFPF.

Parallelamente alla reazione principale si ha anche la reazione di fluorurazione di CFC 1112 a $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$ (CF 114) e di fluorodimerizzazione a $\text{CF}_2\text{Cl}-(\text{CFCl})_3\text{-CF}_2\text{Cl}$ (dimero CFC 1112); la selettività rispetto a CFC 1112 è del 40% per ciascun composto.

Il bilancio molare dell'olefina è circa 98%.

La soluzione scaricata dal reattore viene distillata. La struttura del composto A) è confermata dall'analisi ^{19}F -NMR.

ESEMPIO 2 Confronto

Sintesi di $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ secondo l'arte nota

a) Sintesi ipofluorito $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{OF}$ secondo USP 4.827.024

In un reattore tubolare metallico della capacità di 500 cc, riempito con catalizzatore CsF, mescolato con fili di rame per disperdere il calore di reazione, vengono alimentati 2,7 Nl/h di fluoro diluito con azoto (rapporto molare fluoro/azoto 1/10) e 2,3 Nl/h di $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-COF}$ (PFPF). Il PFPF viene convertito con una resa del 99,5% in ipofluorito $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{OF}$.

b) Sintesi di $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ per reazione tra l'ipofluorito e CFC 1112 secondo USP 4.900.872.

L'ipofluorito prodotto in a) viene alimentato in un reattore tipo CSTR (continuous stirred tank reactor), contenente 121,2 g di CFCl=CFCl (CFC 1112) e 452 g di $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_3$ (CFC 115) come solvente di reazione, e mantenuto alla temperatura di -90°C . Si conduce la reazione per 4 ore e quindi si scarica il reattore e si analizza la soluzione per via gascromatografica.

Il bilancio di massa della reazione è dell'84,3% e la selettività in addotto propilico riferito al PFPF è del 48,1%. La soluzione viene distillata e il prodotto isolato conferma la resa analitica.

La quantità in moli di COF_2 che si forma, determinata per titolazione acidimetrica del composto negli effluenti gassosi (off gas), che fornisce un indice della decomposizione dell'ipofluorito per β -scissione, è pari al 36% del PFPF di partenza.

ESEMPIO 3 Confronto

Sintesi di $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ (addotto etilico)

a) Sintesi ipofluorito

Si procede come nel passaggio a) dell'esempio 2 confronto, ma alimentando 2,3 Nl/h $\text{CF}_3\text{-COF}$ (PFAF) al reattore catalitico. La resa in ipofluorito $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{OF}$ è del 99,6%.

b) Sintesi di $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$

Si procede come nel passaggio b) dell'esempio 2 confronto



ma senza utilizzare un solvente, caricando nel reattore CSTR 300 g di CFC 1112. Il bilancio di massa della reazione è del 90%.

La soluzione scaricata dal reattore viene analizzata per via gascromatografica e la resa in addotto etilico $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$, calcolata rispetto all'ipofluorito alimentato, è del 75%. Il restante 25% dell'ipofluorito si decompone formando COF_2 .

La soluzione viene distillata per recuperare l'addotto etilico. La quantità che si recupera conferma la resa calcolata in precedenza per via gascromatografica.

ESEMPIO 4

Sintesi di $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$

Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 1 vengono caricati 49 g di $\text{CF}_3\text{-COF}$ (PFAF) e 24,4 g di CFCl=CFCl (CFC 1112). La miscela di reazione viene mantenuta alla temperatura di -87°C , e in essa si alimentano per 129 minuti 1,5 Nl/h di fluoro diluito con azoto (rapporto molare fluoro/azoto 1/5).

Il bilancio di massa della reazione è del 90,5% con una conversione del PFAF del 10%. L'analisi gascromatografica indica che il prodotto principale è $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ (addotto etilico) e la selettività riferita al PFAF è dell'80%. Il complemento a 100 sono sottoprodotti.

ESEMPIO 5

Sintesi di $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_6-\text{CF}_2\text{O}-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$

Nell'apparecchiatura descritta nell'esempio 1 si caricano 19,65 g di $\text{CF}_3-\text{OCFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ come solvente, 23,07 g di $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ (CFC 1112) e 7,57 g di $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_6-\text{COF}$. La miscela di reazione è mantenuta alla temperatura di -55°C ed in essa si alimentano 1,5 Nl/h di fluoro diluito con azoto (rapporto molare fluoro/azoto 1/5) per 110 minuti.

Il bilancio di massa della reazione è del 92,2%, la conversione dell'acilfluoruro 25%.

La soluzione scaricata viene analizzata per via gascromatografica e il prodotto principale risulta essere l'etere $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_6-\text{CF}_2\text{O}-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ che si forma con una selettività, riferita all'acilfluoruro di partenza, del 90%, il complemento a 100 essendo sottoprodotti.

La soluzione è trattata con acqua e la fase organica separata viene distillata. Le analisi ^{19}F NMR e GC MS confermano la struttura del prodotto come sopra indicata.

ESEMPIO 6

Sintesi di $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$

L'esempio 1 viene ripetuto caricando nel reattore 16,58 g di $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ e 48,85 g di $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ (CFC 1112). La miscela di reazione è mantenuta alla temperatura di -81°C ed in essa si alimentano 1,5 Nl/h di fluoro diluito con azoto (rapporto molare fluoro/azoto 1/5). La prova viene condotta

per 264 minuti ed il bilancio materiale è del 93,5% con una conversione dell'acilfluoruro di partenza pari al 41,8%.

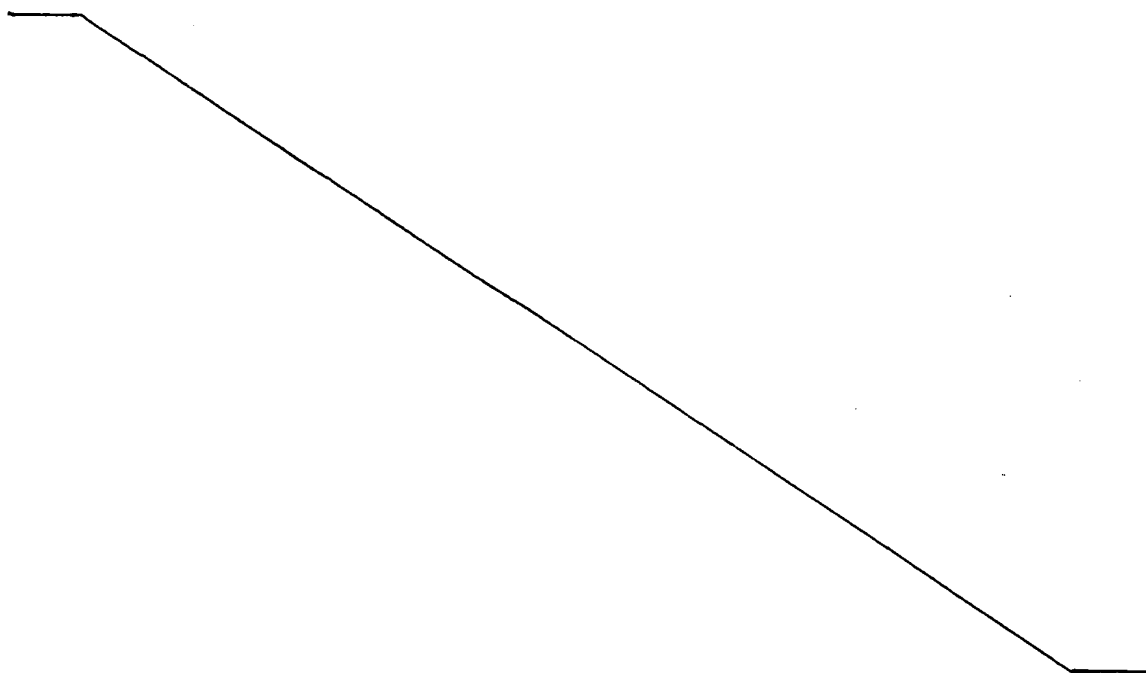
La soluzione scaricata viene analizzata per via gascromatografica e i prodotti principali sono i seguenti perfluoroalogenoeteri:

- $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$,
- $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CFCl})_3-\text{CF}_2\text{Cl}$,

che rispettivamente si formano con una selettività, riferita all'acilfluoruro di partenza, dell'85% e del 7,4%.

La soluzione è trattata con acqua e dalla fase organica separata si distilla l'etere $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ di cui si conferma la struttura via analisi ^{19}F NMR.

Il prodotto ottenuto sottoposto a decolorazione con zinco in dimetil formammide, a 75°C , fornisce il viniletere corrispondente $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$.



RIVENDICAZIONI

1. Processo per preparare (per)fluoroalogenoeteri aventi formula generale (I):



in cui:

A e A', uguali o diversi l'uno dall'altro, sono Cl o Br;

R = F, o un sostituyente fluorurato, preferibilmente perfluorurato, scelto tra i seguenti gruppi: alchilico lineare o ramificato C_1-C_{20} ; cicloalchilico C_3-C_7 ; aromatico, arilalchile C_6-C_{10} ; eterociclico oppure alchileterociclico C_5-C_{10} ;

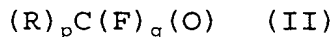
quando R é alchile o cicloalchile, fluorurato o perfluorurato, può opzionalmente contenere nella catena uno o più atomi di ossigeno;

quando R é fluorurato può opzionalmente contenere uno o più atomi di H e/o uno più atomi di alogeno diversi da F;

n é un intero ed é 1 o 2;

m = 3-n;

per reazione di composti carbonilici aventi formula (II)



in cui:

p é un intero ed é 1 oppure 2;

q é un intero ed é zero oppure 1,



con la condizione che quando $p = 2$, $q = 0$; quando
 $p = 1$, $q = 1$;

R come sopra definito;

in fase liquida con fluoro elementare e con composti
olefinici aventi formula (III):



in cui A e A' sono come sopra definiti,

operando a temperature da -120°C a -20°C , preferibilmente da -100°C a -40°C , opzionalmente in presenza di un
solvente inerte nelle condizioni di reazione.

2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il fluoro
utilizzato nella reazione é diluito con un gas inerte.
3. Processo secondo le rivendicazioni 1-2 in cui i composti
di formula (II) sono acilfluoruri, scelti tra COF_2 ,
 CF_3COF , $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{COF}$, $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COF}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)\text{CF}_2\text{COF}$,
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COF}$; chetoni scelti tra esafluoroacetone, per-
fluorodiisopropilchetone.
4. Processo secondo la rivendicazione 3 in cui i composti
di formula (II) sono acilfluoruri.
5. Processo secondo le rivendicazioni 1-4 in cui i composti
di formula (III) sono scelti tra 1,2-dicloro-1,2-difluoro-
etilene (CFC 1112), 1,2-dibromo-1,2-difluoroetilene,
preferibilmente CFC 1112.
6. Processo secondo le rivendicazioni 1-5, in cui la rea-
zione può essere condotta con modalità semicontinua o

continua.

7. Processo secondo la rivendicazione 6 in cui nel procedimento in semicontinuo il rapporto molare tra il composto carbonilico (II) e l'olefina (III) varia da 0,05 a 10.
8. Procedimento secondo la rivendicazione 6 in cui nel procedimento in continuo il rapporto molare tra il composto carbonilico (II) e l'olefina (III) varia da 0,05 a 10, il rapporto molare fluoro/olefina (III) varia da 0,05 a 10.

Milano, - 6 AGO. 2002

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

